

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10273324
PUBLICATION DATE : 13-10-98

APPLICATION DATE : 20-01-98
APPLICATION NUMBER : 10021561

APPLICANT : KYOWA CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : SHIMIZU KANAKO;



INT.CL. : C01G 25/00 C01F 7/00 C01G 23/00
C01G 49/00 C07F 5/06 C07F 7/00
C07F 7/28 C07F 15/02 C09K 3/00

TITLE : AMORPHOUS BASIC DOUBLE
HYDROXIDE AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an amorphous basic double hydroxide having positive charge on the solid surface and improved anion-exchanging potency and fine pore properties by coprecipitating a water-soluble aluminum salt and a specific water-soluble metal compound with an alkaline compound and subjecting the obtained coprecipitate to hydrothermal reaction under specific condition.

SOLUTION: The objective synthetic amorphous basic double hydroxide of the formula (MaX^+ is Al^{3+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} or

Ti^{4+} ; X is valence of metal ion; $0.2 < 1 < 2.0$; $16 < b < 28$; A^{n-} is an inorganic anion selected from SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , $H_2PO_4^-$ or

OH^- or an organic anion such as acetic acid and oxalic acid anion;

$0.4 \leq c \leq 3.0$; (m) is 1-8) is produced by coprecipitating a water-soluble aluminum salt and at least one kind of compound selected from water-soluble iron salt, zirconium salt and titanium salt with an alkaline compound at pH 3.5-7 and 10-50°C, washing the obtained coprecipitate with water after or without filtration, suspending the washed solid in water and subjecting the hydrothermal reaction at pH 3.5-7 and 60-170°C for 0.5-24 hr.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-273324

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int. CL ⁶	識別記号	P I
C 0 1 G 25/00		C 0 1 G 25/00
C 0 1 F 7/00		C 0 1 F 7/00 B
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00 C
49/00		49/00 A
C 0 7 F 5/06		C 0 7 F 5/06 D
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平10-21561

(22) 出願日 平成10年(1998)1月20日

(31) 優先権主張番号 特願平9-20905

(32) 優先日 平9(1997)1月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000162489

協和化学工業株式会社

香川県高松市豊島西町305番地

(72) 発明者 岡田 彬

香川県高松市栗林町3丁目10-12

(72) 発明者 清水 加奈子

香川県坂出市中央町8-13

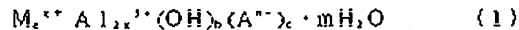
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

(54) 【発明の名称】 非晶質塩基性複水酸化物およびその製造方法

(57) 【要約】

* 【解決手段】 式(1)

【課題】 新規非晶質塩基性複水酸化物。 *



(式中Mⁿ⁺はAl³⁺、Fe³⁺、Zr⁴⁺およびTi⁴⁺から選ばれた少なくとも一種を示し、x⁺はM金属イオンの価数を示しaは0.2<a<2.0を示しbは1.6<b<2.8を示しA^{p-}は例えばSO₄²⁻などの無機アニオンま

たは酢酸などの有機アニオンを示しcは0.4≤c<3.0を示しmは1~9を示す)で表わされる非晶質塩基性複水酸化物。

(2)

特開平10-273324

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式1

$$M_n^{x+} A_1^{y-} (OH)_m (A^{z-})_k \cdot mH_2O \quad (1)$$
 式中 M^{x+} は Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zr^{4+} および Ti^{4+} より選ばれた少なくとも1種を示し、
 X は M 金属イオンの価数を示し、
 a は $0.2 < a < 2.0$ を示し、
 b は $1.6 < b < 2.8$ を示し、
 A^{z-} は SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HPO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 OH^- の無機アニオンおよび酢酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、サリチル酸、アクリル酸およびベンゼンスルホン酸の有機アニオンより選ばれた1種または2種以上を示し、
 C は $0.4 \leq C < 3.0$ を示し、
 m は1~9を示すで表わされる非晶質塩基性複水酸化物。

【請求項2】 BET比表面積が $30 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1記載の非晶質塩基性複水酸化物。

【請求項3】 全細孔容積(N_2 ガス吸着法)が $0.4 \sim 2.5 \text{ ml/g}$ である請求項1記載の非晶質塩基性複水酸化物。

【請求項4】 平均細孔径(N_2 ガス吸着法)が $3.0 \sim 10.0 \text{ nm}$ である請求項1記載の非晶質塩基性複水酸化物。

【請求項5】 平均粒子径がレーザー回折散乱法による測定値で $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項1記載の非晶質塩基性複水酸化物。

【請求項6】 水溶性のアルミニウム塩と水溶性の鉄塩(Fe^{3+})、ジルコニウム塩(Zr^{4+})およびチタン塩(Ti^{4+})から選ばれた少なくとも1種の化合物とをアルカリ化合物で反応 $pH 3.5 \sim 7$ 、温度 $10^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ で共沈反応させ、次いで共沈物を遊離することなく前記範囲の反応 pH および温度 $60^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ で 0.5 時間~ 24 時間水熱反応させるか、あるいは前記の同様な条件下で生成した共沈物を遊離して水で洗滌後、固形物を水に懸濁して、前記範囲の反応 pH および温度 $60^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ で 0.5 時間~ 24 時間水熱反応させることから成る請求項1記載の式(1)の非晶質塩基性複水酸化物の製造方法。

【請求項7】 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zr^{4+} および Ti^{4+} より選ばれた1種の金属イオンと A^{z-} 金属イオンを含む水溶液であって、該水溶液に含まれる M^{x+} イオンの量が原子比 M^{x+}/A^{z-} で $1/4 \sim 1/2$ であり、 M^{x+} イオンの量が原子比 M^{x+}/A^{z-} で $0.025 \sim 0.25$ である水溶液に、3価および4価金属イオンとの合計に対して $0.8 \sim 1.2$ 当量のアルカリ化合物を反応 $pH 3.5 \sim 7$ 、温度 $10^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ で加えて生成した共沈物を温度 $60^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ で 0.5 時間~ 24 時間水熱反応させ

ることから成る請求項6記載の非晶質塩基性複水酸化物の製造方法。

【請求項8】 請求項1記載の式(1)の A^{z-} が SO_4^{2-} である非晶質塩基性複水酸化物を製造し、次いで該化合物の SO_4^{2-} の1部を HPO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HPO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 OH^- の無機アニオンおよび酢酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、サリチル酸、アクリル酸およびベンゼンスルホン酸の有機アニオンより選ばれた少なくとも1種の陰イオンで置換することから成る請求項1記載の非晶質塩基性複水酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は産業廃水、色素廃液等に含まれる有害な HPO_4^{2-} 、 CrO_4^{2-} 、 MnO_4^{2-} 、酸性着色物等を吸着・除去するアニオン吸着剤および交換材、インクジェット記録媒体等への利用が期待される非晶質塩基性複水酸化物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸性物質の吸着剤およびアニオン交換体として代表される物質にハイドロタルサイト類化合物がある。

【0003】これらのハイドロタルサイト類化合物の中で多く実用化されている $Mg-Al-CO_3$ 系化合物は結晶質で固体表面は正電荷を帯びユニークなアニオン交換能を有する。しかし其の細孔物性(比表面積、細孔容積)は特に優れているとは言えない(通常測定値、BET比表面積 $90 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.4 \sim 0.8 \text{ ml/g}$)。また液性は $pH 9$ 以上のアルカリ性であり、アルカリ性で加水分解を起こす可能性のある化学品の吸着剤としての応用は制限される。

【0004】固体表面の正電荷および細孔物性の機能を主に利用するハードコピー用のインクジェット記録媒体に於いては、水性アニオン染料を迅速に吸着・固定し、その吸着容量が大きいことがカラー印刷紙の品位を高める重要な要素の一つになっており、固体表面の正電荷密度および細孔物性の優れた物質が求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題および課題を解決するための手段】本発明者らは固体表面が正電荷を帯び、その電荷密度が高く、特定のアニオンとアニオン交換能を有するチャルコアルマイト[Chalcoalumite]類化合物[天然に存在する結晶質の $CuAl_2(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$ 等]に着目した。そして該物質の特性を保持しつつ白色で細孔物性(比表面積、細孔容積)の優れた物質を求め鋭意検討した結果、式(1)で表わされる非晶質塩基性複水酸化物を合成できることを見出した。

【0006】本発明の合成非晶質塩基性複水酸化物は優

(3)

特開平10-273324

3

れた細孔物性。例えば比表面積 $557\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 2.49 ml/g を持ち水性アニオン染料の吸着能が大きく(図3、参照)、又アニオン交換能を有している(図4、参照)。

【0007】本発明の合成非晶質塩基性複水酸化物は式(1)

$$M_x^{n+} A_{1-x}^{m+} (\text{OH})_b (A^{m-})_c \cdot m\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$
 式中 M^{n+} は Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zr^{4+} および Ti^{4+} より選ばれた少なくとも1種を示し、 X は M 金属イオンの価数を示し、 a は $0.2 < a < 2.0$ を示し、 b は $1.6 < b < 2.8$ を示し、 A^{m-} は SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HPO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 OH^- の無機アニオンおよび酢酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、サリチル酸、アクリル酸およびベンゼンスルホン酸の有機アニオンより選ばれた1種または2種以上を示し、 C は $0.4 \leq C < 3.0$ を示し、 m は1~9を示すで表わされる合成非晶質塩基性複水酸化物である。

【0008】本発明の非晶質塩基性複水酸化物は以下の方法で製造することができる。水可溶性のアルミニウム塩と水可溶性の鉄塩(Fe^{3+})、ジルコニウム塩(Zr^{4+})、およびチタン塩(Ti^{4+})から選ばれた少なくとも1種の化合物とをアルカリ化合物で反応 pH 3.5~7、温度約 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ で共沈反応させ、次いで共沈物を濾別することなく前記濾別物の反応 pH および温度約 $60 \sim 170^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 24$ 時間水熱反応させるか、あるいは前記の同様な条件下で生成した共沈物を濾別して水で洗浄後、固形物を水に懸濁して、前記範囲の反応 pH および温度約 $60 \sim 170^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 24$ 時間水熱反応させる方法で製造される。この場合、使用される M^{n+} イオン(Al^{3+} 、 Fe^{3+})の価は原子比 M^{n+}/Al^{3+} で $1/2 \sim 1/4$ 、であり、また M^{n+} イオン(Zr^{4+} 、 Ti^{4+})の価は原子比 M^{n+}/Al^{3+} で $0.025 \sim 0.25$ で好ましくは $0.025 \sim 0.125$ で用いられる。共沈反応は Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zr^{4+} および Ti^{4+} より選ばれた少なくとも1種の金属イオンと Al^{3+} とを含む水溶液に3価および4価金属イオンの合計に対して $0.8 \sim 1.2$ 当量のアルカリ化合物を反応 pH 3.5~7、温度約 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ で攪拌下に加えることによって行なわれる。共沈反応の温度は特に制約はないが温度約 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ が経済的であり、好ましくは約 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ で約10分~約2時間反応させることにより実施される。

【0009】次に水熱反応は、反応 pH 3.5~7、温度約 $60 \sim 170^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ で約 $0.5 \sim 24$ 時間反応させることにより実施される。この場合温度が 60°C より低いと式(1)で示された組成割合を有する本発明の非晶質塩基性複水酸化物の生成が不充分となり、また 170°C を越える温度では水酸化ア

4

ルミニウム(ペーサイト)が生成するため好ましくない。また反応時間は通常約 $0.5 \sim 24$ 時間で、好ましくは約 $3 \sim 12$ 時間である。

【0010】本発明の非晶質塩基性複水酸化物を製造する場合、共沈反応、水熱反応ともに反応 pH は3.5~7で実施されるが、反応 pH が3.5より小さいと基本骨格構造を形成する水酸化アルミニウムが沈殿形成されないため、本発明の複水酸化物が生成しない。一方反応 pH が7より大きい場合にはペーサイトなどの水酸化アルミニウムの結晶相が生成してくるので好ましくない。

【0011】 Fe^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} および Al^{3+} の各金属イオンの供給原料の例としては、塩化第二鉄、硝酸第二鉄、硫酸第二鉄、臭化第二鉄、過塩素酸第二鉄等の鉄化合物；オキシ塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム等のジルコニウム化合物；塩化チタン、硫酸チタン、オキシ塩化チタン、酢酸チタン等のチタン化合物；塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、酢酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム等のアルミニウム化合物があげられる。

【0012】3価および4価の金属イオンを沈殿させるのに用いられるアルカリ化合物の例としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、アンモニアガス、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム等が例示できる。

【0013】本発明の SO_4^{2-} をアニオンとして含有する非晶質塩基性複水酸化物はアニオンである SO_4^{2-} の1部を HPO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HPO_3^{2-} 、 CrO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 MnO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 NO_2^- および OH^- の無機アニオンより選ばれた1種と、又酸相および不飽和脂肪酸および芳香族のカルボン酸、ジカルボン酸、オキシカルボン酸およびスルホン酸の有機アニオン、具体的には例えば酢酸、酪酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、サリチル酸、アクリル酸およびベンゼンスルホン酸等より選ばれた1種と置換(イオン交換、配位子交換)できる。

【0014】置換を目的とする無機アニオンおよび有機アニオンは主に水溶性のナトリウム塩として使用するのが望ましい。

【0015】又目的とする SO_4^{2-} 以外のアニオンを含む塩を水溶液で反応時に添加することにより、アニオンの1部として組み入れることも可能である。

【0016】従って、本発明の非晶質塩基性複水酸化物はまた最初に式(1)のアニオン(A^{m-})、が SO_4^{2-} である化合物を製造し、次いで該 SO_4^{2-} の1部を前記無機アニオンおよび有機アニオンから選ばれた少なくとも1種のアニオンで置換することによって製造すること

50

5

ができる。

【0017】置換反応は目的とするアニオンの塩またはアルカリ金属水酸化物などの水溶液に温度約20～80℃で式(1)のA⁺がSO₄²⁻である非晶質塩基性複水酸化物を加えて数分～約1時間攪拌することにより、またはスッチェ、ドラムフィルター、ベルトフィルターなどの濾布上に上記非晶質塩基性複水酸化物のケーキ層を形成させ、上記のアニオン水溶液をかけて洗浄することによって行なわれる。置換反応に用いられるアニオン溶液は約0.05～0.5モル/リットルの濃度で、置換すべきSO₄²⁻の当量から1.5倍当量が使用される。

【0018】本発明の非晶質塩基性複水酸化物はBET比表面積が30～600m²/g、全細孔容積(N₂ガス吸着法)が0.4～2.5ml/g、平均細孔径(N₂ガス吸着法)が3.0～10.0nmを有しており、また平均粒子径(レーザー回折散乱法による測定値)が0.5～2.0μmであって、細孔物性が優れており、産業廃水、色素廃液などに含まれる有害なHPO₄²⁻イオンや酸性着色物などの吸着、除去用として、またインクジェット記録用紙の耐光性の改善用などとしての利用が期待されるものである。さらに、液性が中性以下の弱酸性を示すため加水分解、退色等のアルカリ性に対して敏感な化学品の吸着剤として、またpH4～7の弱酸性領域の緩衝剤としても利用が期待されるものである。

【0019】

【実施例】以下本発明を実施例および参考例に基づきさらに詳しく説明する。

【0020】なお、実施例に記載された生成物の水分量[式(1)でm表示]は示差熱分析の熱重量測定法で200℃までの重量減少パーセントより乾燥水分測定法(105℃で3時間乾燥)による重量減少パーセントを差し引いた重量を水分量(m)として算出した。

【0021】実施例1

試薬特級のおキシ塩化ジルコニウム(ZrCl₂・8H₂O)6.45gおよび1.02モル/リットル濃度の硫酸アルミニウム水溶液130mlを脱イオン水に溶解して全量を600mlに調製する。これを1リットルビーカーに入れてホモキサーで強く攪拌しながら室温下で水酸化マグネシウム(含量99.7%)20.7gを添加する。約30分間攪拌した。懸濁液のpHは5.96(27.8℃)であった。次に容量0.98リットルのオートクレーブ装置に移し110℃で4時間水熱反応させた。懸濁液のpHは4.36(22.3℃)であった。濾別、水洗して固形物を得る。1リットルビーカーに脱イオン水500mlと3.5N-NaOH水溶液19ml(モル比NaOH/A₂O₃=0.5)を入れ、ホモキサーで攪拌しながら前記の固形物を加え室温で15分間懸濁させる。濾別し、水洗してアセトン洗浄後、75℃で15時間乾燥した。乾燥物の収量は24.5gであった。乾燥物は粉碎し100メッシュで篩過した。

(4)

特開平10-273324

5

【0022】生成物の細孔物性の測定値を次に示す。

【0023】BET比表面積値352m²/g、全細孔容積(N₂ガス吸着法)1.54ml/g、平均細孔径7.7nm、平均粒子径(レーザー回折散乱法)6.6μm。

【0024】化学分析により求めた化学式は次のとおりであった。

【0025】Zr_{0.42}Al₂(OH)_{2.133}(SO₄)_{0.38}(CO₃)_{0.11}・5.8H₂O

10 実施例2

試薬特級のおキシ塩化ジルコニウム(ZrCl₂・8H₂O)9.67gおよび1.02モル/リットル濃度の硫酸アルミニウム水溶液118mlを脱イオン水に溶解して全量を600mlに調製する。これを1リットルビーカーに入れてホモキサーで強く攪拌しながら、室温下で試薬一級3.5N-NaOH水溶液189mlを添加する。約30分間攪拌した。懸濁液のpHは6.06(26.1℃)であった。次に容量0.98リットルのオートクレーブ装置に移し120℃で4時間水熱反応させた。懸濁液のpHは4.31(21.5℃)であった。

【0026】濾別、水洗して得られた固形物をアセトン洗浄後、75℃で15時間乾燥した。乾燥物の収量は26.6gであった。乾燥後は粉碎し100メッシュで篩過した。

【0027】生成物の細孔物性の測定値を次に示す。

【0028】BET比表面積値320m²/g、全細孔容積(N₂ガス吸着法)1.80ml/g、平均細孔径9.8nm、平均粒子径(レーザー回折散乱法)7.8μm。

30 【0029】化学分析により求めた化学式は次のとおりであった。

【0030】

Zr_{0.42}Al₂(OH)_{2.133}(SO₄)_{0.38}・7.6H₂O

40 実施例3

試薬特級のおキシ塩化ジルコニウム(ZrCl₂・8H₂O)9.67gおよび1.02モル/リットル濃度の硫酸アルミニウム水溶液118mlを脱イオン水に溶解して全量を600mlに調製する。これを1リットルビーカーに入れてホモキサーで強く攪拌しながら室温下で水酸化マグネシウム(含量99.6%)19.4gを添加する。約30分間攪拌した。懸濁液のpHは5.92(30.1℃)であった。次に容量0.98リットルのオートクレーブ装置に移し120℃で4時間水熱反応させた。懸濁液のpHは4.26(21.9℃)であった。

【0031】濾別、水洗して固形物を得る。

【0032】1リットルビーカーに脱イオン水500mlと3.5N-NaOH水溶液17.1ml(モル比NaOH/A₂O₃=0.5)を入れ、ホモキサーで攪拌しながら前記の固形物を加え35℃で15分間懸濁させる。濾別し、水洗してアセトン洗浄後75℃で15時間

50

(5)

特開平10-273324

7

8

乾燥した。乾燥物の収量は2.4gであった。乾燥物は粉砕し100メッシュで篩過した。

【0033】生成物の細孔物性の測定値を次に示す。

【0034】BET比表面積値5.57 m²/g、全細孔容積(N₂ガス吸着法)2.49 ml/g、平均細孔径7.0 nm、平均粒子径(レーザー回折散乱法)3.2 μm。

【0035】化学分析により求めた化学式は次のとおりであった。

【0036】 $Zr_{0.99}Al_2(OH)_{2.99}(SO_4)_{0.99}(CO_3)_{0.99} \cdot 5.8H_2O$

実施例4

試薬硫酸チタン溶液(約30%含量)2.4gおよび1.02モル/リットル濃度の硫酸アルミニウム水溶液118mlを脱イオン水に溶解して全量を600mlに調製する。これを1リットルビーカーに入れてホモミキサーで強く攪拌しながら室温下で水酸化マグネシウム(含量99.6%)21.8gを添加する。約30分間攪拌した。懸濁液のpHは5.42(28.4℃)であった。次に容量0.98リットルのオートクレーブ装置に移し120℃で4時間水熱反応させた。懸濁液のpHは4.25(16.8℃)であった。濾別、水洗して得られた固形物をアセトン洗滌後、75℃で15時間乾燥した。乾燥物の収量は25.6gであった。乾燥後粉砕し100メッシュで篩過した。

【0037】生成物の細孔物性の測定値を次に示す。

【0038】BET比表面積値3.47 m²/g、全細孔容積(N₂ガス吸着法)1.01 ml/g、平均細孔径7.3 nm、平均粒子径(レーザー回折散乱法)3.7 μm。

【0039】化学分析により求めた化学式は次のとおりであった。

【0040】 $Ti_{1.99}Al_2(OH)_{2.99}(SO_4)_{0.99} \cdot 7.2H_2O$

実施例5

試薬特級のおキシ塩化ジルコニウム($ZrCl_2O \cdot 8H_2O$)9.67gおよび1.02モル/リットル濃度の硫酸アルミニウム水溶液118mlを脱イオン水に溶解して全量を600mlに調製する。これを1リットルビーカーに入れてホモミキサーで強く攪拌しながら室温下で水酸化マグネシウム(含量99.6%)19.3gを添加する。約30分間攪拌した。懸濁液のpHは6.47(26.4℃)であった。次に容量0.98リットルのオートクレーブ装置に移し120℃で4時間水熱反応させた。懸濁液のpHは4.40(18.7℃)であった。

【0041】濾別、水洗して固形物を得る。

【0042】1リットルビーカーに試薬特級のリン酸水素ナトリウム($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)21.5g(得られた固形物に含まれるSO₄²⁻と当量のHPO₄²⁻に相当)を入れ脱イオン水500mlに溶解する。ホモ

ミキサーで攪拌下に前記の固形物を加え、35℃で15分間懸濁させる。固形物を濾別、水洗、アセトン洗滌後、75℃で15時間乾燥した。乾燥物の収量は25.4gであった。乾燥物は粉砕し100メッシュで篩過した。

【0043】生成物の比表面積値は3.34 m²/g、平均粒子径(レーザー回折散乱法)は2.9 μmであった。

【0044】また化学分析により求めた化学式は次のとおりであった。

【0045】 $Zr_{0.99}Al_2(OH)_{2.99}(HPO_4)_{0.99}(SO_4)_{0.99}(CO_3)_{0.99} \cdot 6.4H_2O$

実施例6

実施例5の水熱反応で得られた固形物をリン酸水素ナトリウムで処理するかわりにクロム酸カリウムを使用した以外は実施例5と同じ条件で行った。

【0046】1リットルビーカーに試薬一級のクロム酸カリウム(K_2CrO_4)11.65g(実施例5の水熱反応で得られた固形物中のSO₄²⁻と当量のCrO₄²⁻に相当)を入れ脱イオン水500mlに溶解する。ホモミキサーで攪拌下固形物を加え、35℃15分間懸濁させる。固形物を濾別、水洗、アセトン洗滌後、75℃で15時間乾燥した。乾燥物の収量は24.9gであった。乾燥物は粉砕し100メッシュで篩過した。

【0047】生成物の比表面積値は3.62 m²/g、平均粒子径(レーザー回折散乱法)は4.2 μmであった。

【0048】化学分析により求めた化学式は次のとおりであった。

【0049】 $Zr_{0.99}Al_2(OH)_{2.99}(CrO_4)_{0.99}(SO_4)_{0.99}(CO_3)_{0.99} \cdot 6.2H_2O$

実施例7

試薬特級のおキシ塩化ジルコニウム($ZrCl_2O \cdot 8H_2O$)6.45gおよび1.02モル/リットル濃度の硫酸アルミニウム水溶液130mlを脱イオン水に溶解して全量を600mlに調製する。これを1リットルビーカーに入れてホモミキサーで強く攪拌しながら室温下で水酸化マグネシウム(含量99.6%)20.7gを添加する。約30分間攪拌した。懸濁液のpHは6.24(34℃)であった。次に温度を90℃に上げて6時間維持する。懸濁液のpHは5.03(29.2℃)であった。得られた固形物をヌツチエで減圧濾別、水洗後、室温下でサリチル酸ナトリウム水溶液[サリチル酸ナトリウム21.3g(固形物中のSO₄²⁻と当量のC₆H₄(OH)COO⁻に相当)を脱イオン水800mlに溶解したもの]をかけて洗浄(800ml)液の洗滌時間約7分間置した。)し、次いで水洗、アセトン洗滌後75℃で6時間乾燥した。乾燥物の収量は27.4gであった。乾燥物は粉砕し100メッシュで篩過した。

【0050】生成物の比表面積値は2.86 m²/g、平

50

9

均粒子径（レーザー回折散乱法）は4.8 μmであった。

【0051】また化学分析により求めた化学式は次のとおりであった。

【0052】 $Zr_{0.65}Al_3(OH)_{2.35}(C_6H_5(OH)COO)_{1.22}(SO_4)_{0.52} \cdot 2.4 H_2O$

実施例8

試薬特級のおキシ塩化ジルコニウム（ $ZrCl_2O \cdot 8 H_2O$ ）9.67 gおよび1.02モル/リットル濃度の硫酸アルミニウム水溶液118 mlを脱イオン水に溶解して全量を600 mlに調製する。これを1リットルビーカーに入れて、ホモミキサーで強く攪拌しながら、室温下で水酸化マグネシウム（含量99.6%）19.3 gを添加する。約30分間攪拌した。懸濁液のpHは5.35（26℃）であった。次に容量0.98リットルのオートクレープ装置に移し、120℃で4時間水熱反応させた。懸濁液のpHは4.31（22.2℃）であった。得られた固形物をヌツチエで減圧濾別、水洗後、室温下でテレフタル酸ナトリウム水溶液〔試薬テレフタル酸12 g（固形物中の SO_4^{2-} の1.2倍当量に相当する $C_6H_4(COO^-)_2$ ）と3N-NaOH水溶液48 mlを脱イオン水で全量800 mlにしたもの〕をかけて洗浄（800 mlの洗浄時間は約8分間要した。）し、次いで水洗を行い、アセトン洗浄後75℃で15時間乾燥した。乾燥物の収量は28.4 gであった。乾燥物は100メッシュで篩過した。

【0053】生成物の比表面積値は495 m²/g、平均粒子径（レーザー回折散乱法）は6 μmであった。

【0054】また化学分析により求めた化学式は次のとおりであった。

【0055】 $ZrAl_3(OH)_{2.1}(C_6H_4(COO^-)_2)_{1.1}(SO_4)_{0.55} \cdot 6.2 H_2O$

実施例9

試薬特級のおキシ塩化ジルコニウム（ $ZrCl_2O \cdot 8 H_2O$ ）9.67 gおよび1.02モル/リットル濃度の硫酸アルミニウム水溶液118 mlを脱イオン水に溶解して全量を600 mlに調製する。これを1リットルビーカーに入れてホモミキサーで強く攪拌しながら、室温下で水酸化マグネシウム（含量99.6%）19.3 gを添加する。約30分間攪拌した。懸濁液のpHは5.86（29.2℃）であった。次に容量0.98リットルのオートクレープ装置に移し、120℃で4時間、水熱反応させた。懸濁液のpHは4.27（22.9℃）であった。得られた固形物をヌツチエで減圧濾別、水洗後、室温下で安息香酸ナトリウム水溶液〔試薬特級安息香酸14.65 g（得られた固形物中の SO_4^{2-} と当量の $C_6H_4(COO^-)$ に相当）と3N-NaOH水溶液40 mlを脱イオン水で全量800 mlにしたもの〕をかけて洗浄し、次いで水洗を行い、アセトン洗浄後、75℃で7時間乾燥した。乾燥物の収量は29.5 gであった。乾燥

(5)

特開平10-273324

10

物は100メッシュで篩過した。

【0056】生成物の比表面積値は373 m²/g、平均粒子径（レーザー回折散乱法）は6.1 μmであった。

【0057】また化学分析により求めた化学式は次のとおりであった。

【0058】 $Zr_{1.62}Al_3(OH)_{5.37}(C_6H_5COO)_{1.11}(SO_4)_{0.46} \cdot 3.2 H_2O$

実施例10

1.02モル/リットル濃度の硫酸アルミニウム水溶液136 mlを脱イオン水に溶解して全量を600 mlに調製する。これを1リットルビーカーに入れてホモミキサーで強く攪拌しながら室温下で水酸化マグネシウム（含量99.6%）21.1 gを添加する。約30分間攪拌した。懸濁液のpHは6.33（27.6℃）であった。次に容量0.98リットルのオートクレープ装置に移し、120℃で4時間水熱反応させた。懸濁液のpHは4.18（23.7℃）であった。得られた固形物をヌツチエで減圧濾別、水洗後、室温下でテレフタル酸ナトリウム水溶液〔試薬テレフタル酸12 g（固形物中の SO_4^{2-} の1.2倍当量の $C_6H_4(COO^-)_2$ に相当）と3N-NaOH水溶液48 mlを脱イオン水で全量を800 mlにしたもの〕をかけて洗浄し、次いで水洗を行い、アセトン洗浄後75℃で3日間乾燥した。乾燥物の収量は25.7 gであった。乾燥物は100メッシュで篩過した。

【0059】生成物の比表面積値は438 m²/g、平均粒子径（レーザー回折散乱法）は5.8 μmであった。

【0060】また化学分析により求めた化学式は次のとおりであった。

【0061】 $AlAl_3(OH)_{1.99}(C_6H_4(COO^-)_2)_{0.99}(SO_4)_{0.52} \cdot 2.7 H_2O$

実施例11

試薬級酢酸チタン溶液（約30%含量）24 gおよび1.02モル/リットル濃度の硫酸アルミニウム水溶液118 mlを脱イオン水に溶解して全量を600 mlに調製する。これを1リットルビーカーに入れてホモミキサーで強く攪拌しながら室温下で水酸化マグネシウム（含量99.6%）21.8 gを添加する。約30分間攪拌した。懸濁液のpHは4.45（32.7℃）であった。次に容量0.98リットルのオートクレープ装置に移し、120℃で4時間水熱反応させた。懸濁液のpHは4.14（19.1℃）であった。得られた固形物をヌツチエで減圧濾別、水洗後、室温下でテレフタル酸ナトリウム水溶液〔試薬テレフタル酸12 g（固形物中の SO_4^{2-} の1.2倍当量の $C_6H_4(COO^-)_2$ に相当）と3N-NaOH水溶液48 mlを脱イオン水で全量を800 mlにしたもの〕をかけて洗浄し、次いで水洗を行い、アセトン洗浄後、75℃で3日間乾燥した。乾燥物の収量

11

は26.7gであった。乾燥物は100メッシュで篩過した。

【0062】生成物の比表面積値は374m²/g、平均粒子径（レーザー回折散乱法）は1.64μmであった。

【0063】また化学分析により求めた化学式は次のとおりであった。

【0064】 $Ti_{1.00}Al_{1.0}(OH)_{1.00}(C_6H_5(COO)_2)_{0.99}(SO_4)_{0.99} \cdot 6H_2O$

実施例12

試薬一般の塩化第二鉄（ $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ 、全量97%）9.75gおよび1.02モル/リットル濃度の硫酸アルミニウム水溶液103ミリリットルを脱イオン水に溶解して全量を600ミリリットルに調製する。これを1リットルビーカーに入れて、ホモミキサーで強く攪拌しながら、室温で3.4NのNaOH液180ミリリットルで注加し、約30分間攪拌した。懸濁液のpHは5.84（28.2℃）であった。濾別して水で洗滌後、固形物を脱イオン水で700ミリリットルの懸濁液にする。これをオートクレーブ装置に移して130℃で4時間水熱反応させた。冷後懸濁液のpHは3.94（20.8℃）であった。濾別して水で洗滌する。（これを洗滌済ケーキとする）

次に1リットルビーカーに試薬特級リン酸二水素ナトリウム（ $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ ）8.7g（得られた水熱反応生成物中の SO_4^{2-} の0.6当量の $H_2PO_4^-$ に相当）を入れ脱イオン水500ミリリットルで溶解後、洗滌済ケーキを加えて室温で30分間攪拌する。濾過・水洗してアセトン洗滌後、75℃で20時間乾燥した。乾燥物の収量は23.8gであった。乾燥物は粉砕し100メッシュで篩過した。生成物の比表面積値は331m²/g、平均粒子径（レーザー回折散乱法）1.2μmであった。

【0065】また化学分析により求めた化学式は次のとおりであった。

【0066】 $Fe_{1.00}Al_{1.0}(OH)_{1.00}(H_2PO_4)_{0.99}(SO_4)_{0.99} \cdot 4.5H_2O$

参考例1

インクジェット用紙への応用例

インクジェット用紙には耐光性が要求され、印画に使用されている染料（イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック）の中でマゼンタ染料がもっとも耐光性が悪い。しかし、本発明により得られた合成非晶質塩基性複水酸化物を記録媒体に含有させることにより、耐光性が向上する。そこで、以下の塗布液を調整し、バーコーターを用いて原紙（PPC用紙）に塗布して記録用被紙を得た。次に得られた記録用被紙を、カラーインクジェットプリンター（BJC-400J/キャノン製）を用い、マゼンタのベタ印刷を行った。耐光性試験は、サンシャインウェザーメーター（WEIL-SUN-HC-B型/スガ

(7)

特開平10-273324

12

試験機製）を用いて、60時間光照射を行い、光照射前後の色差を測色色差計（ZE-2000/日本電色工業製）を用いて測定した。

【0067】No. 1

合成シリカ（ファインシールX-37B/トクヤマ製）90部、実施例10で得られた試料（非晶質塩基性複水酸化物）10部に、接着剤として、ポリビニルアルコール（PVA-117/クラレ製）40部、カチオン性樹脂として、ポリエチレンイミン（エボミンP-1000/日本触媒製）5部、中和剤としてリン酸0.2部を添加混合し、固形分濃度15%の塗布液を調整した。

【0068】No. 2

No. 1の合成シリカ、実施例10で得られた試料の部数をそれぞれ50部ずつにした他は、No. 1と全く同様にした。

【0069】No. 3

No. 1の合成シリカを100部のみにした他は、No. 1と全く同様にした。

【0070】三者間の耐光性の比較については、No. 3の変色率を100として以下の表に示した。

【0071】

【表1】

表1

	No. 1	No. 2	No. 3
変色率	79	69	100

【0072】上記表より、実施例10で得られた試料の添加によってマゼンタ染料の変色が抑えられ、更に試料の添加量を増すことにより変色は抑制されることがわかる。

【0073】

【発明の効果】本発明の合成非晶質塩基性複水酸化物は固体表面が正電荷を帯び、アニオン交換能と大きい細孔物性（比表面積、細孔容積）を有する機能よりアニオン吸着剤および交換材、インクジェット記録媒体等への新たな応用が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2の塩基性複水酸化物のXRD測定図である。

【図2】実施例8の塩基性複水酸化物のXRD測定図である。

【図3】実施例1、実施例2、実施例4、実施例8、実施例9の各塩基性複水酸化物およびKW-1100（合成ハイドロタルサイト、 $Mg_{1.1}Al_{1.0}(OH)_{1.0}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 協和化学工業（株）市販品）の直接染料（クロラゾールブラックLF、 $C_{12}H_7N_3Na_2O_5S_2$ ）の吸着等温線を示す（30℃、6時間処理）。

【図4】実施例2の塩基性複水酸化物の HPO_4^{2-} の吸着等温線を示す（30℃、1時間処理。試薬 Na_2HPO_4

50

$O_2 \cdot 12H_2O$ 。

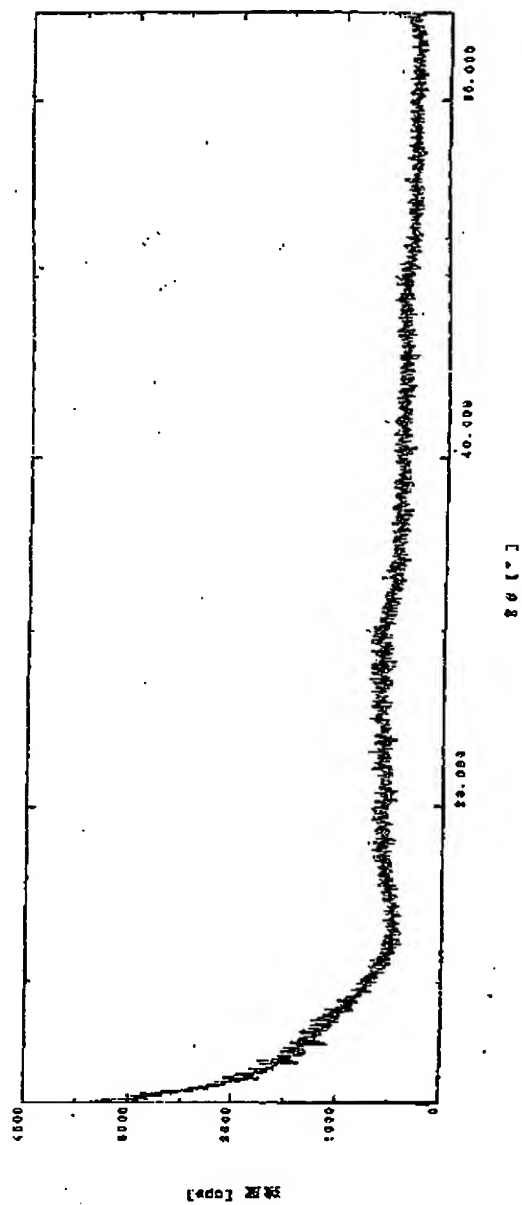
13

(8)

特開平10-273324

14

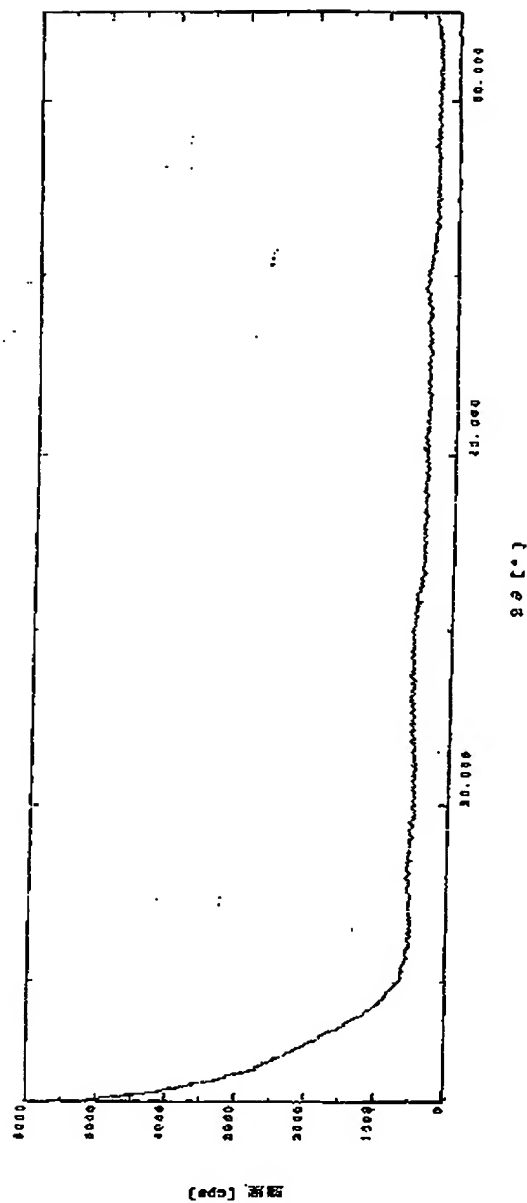
【図1】



(9)

待開平10-273324

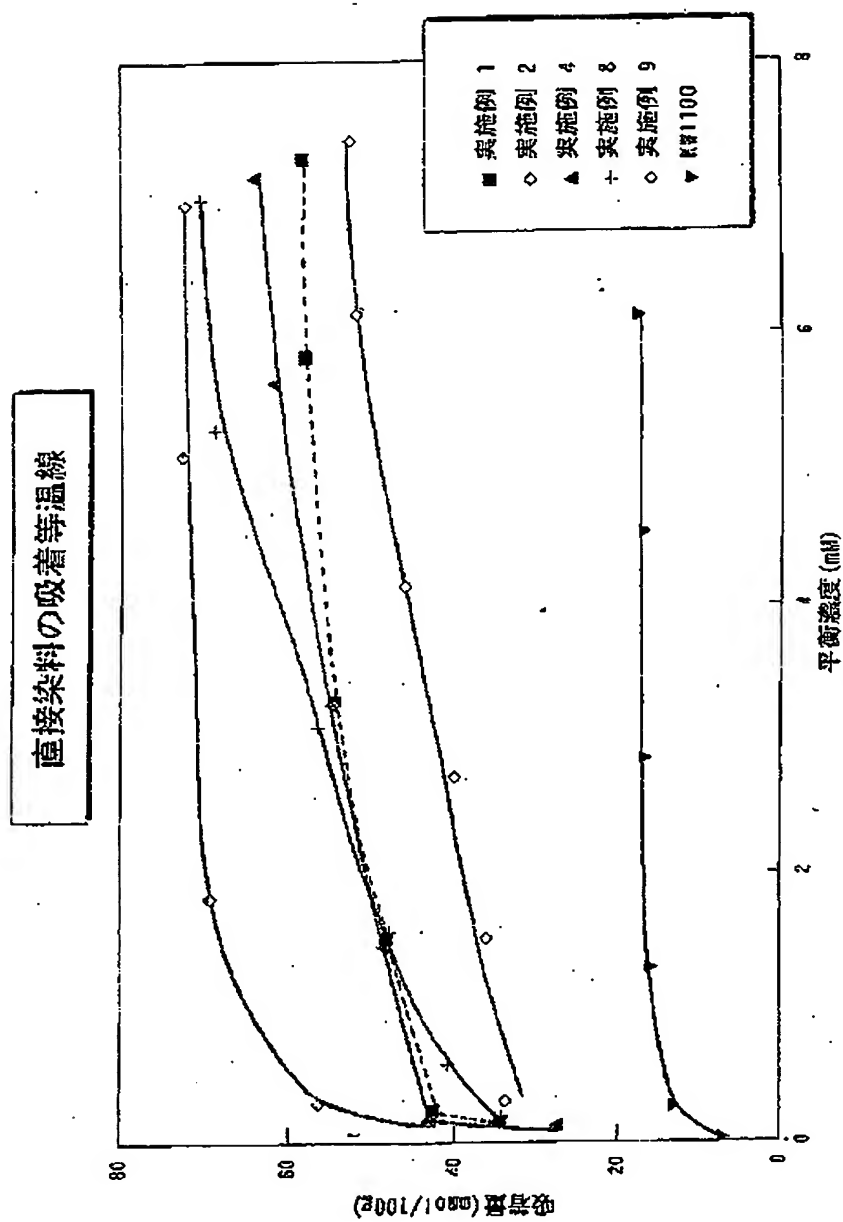
【図2】



(10)

特開平10-273324

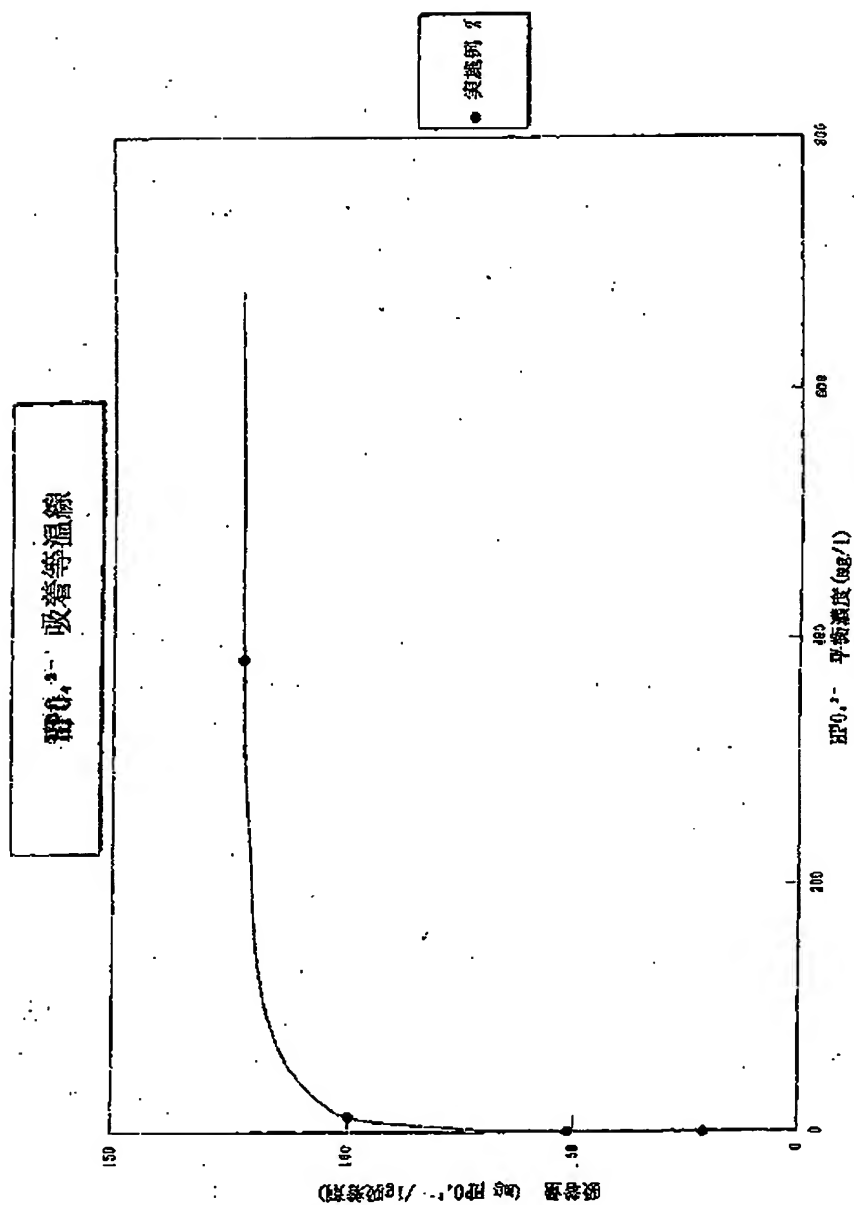
【図3】



(11)

特開平10-273324

【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[°]

C07F 7/00

7/28

15/02

識別記号

FI

C07F 7/00

7/28

15/02

A

G

• • • •

(12)

待開平10-273324

C09K 3/00 106

C09K 3/00 106

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.